

SÉRIE A, N° 891

N° D'ORDRE :

1706

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Er. TOPORESCU**

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — LES ENTRAÎNEMENTS DES CORPS SOLUBLES PAR CERTAINS PRÉCIPITÉS.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

*Soutenues le 26 janvier 1922 devant la Commission d'examen*

*Président :* MM. H. LE CHATELIER.

*Examineurs* { C. FABRY.  
M. GUICHARD.

ÉDITIONS

DE “ LA VIE UNIVERSITAIRE ”

13, Quai de Conti, PARIS

1922



# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Er. TOPORESCU

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1<sup>re</sup> THÈSE. — LES ENTRAINEMENTS DES CORPS SOLUBLES PAR CERTAINS PRÉCIPITÉS.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 janvier 1922 devant la Commission d'examen



Président : MM. H. LE CHATELIER.

Examineurs { C. FABRY.  
M. GUICHARD.

ÉDITIONS

DE "LA VIE UNIVERSITAIRE"

13, Quai de Conti, PARIS

1922

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM

*Doyen*..... MOLLIARD, *Prof...* Physiologie végétale.  
*Doyen honoraire*.... P. APPELL.

*Profess. honoraires*.. } P. PUISEUX.  
                                   } VÉLAIN.  
                                   } BOUSSINESQ  
                                   } BOUTY.

|                          |                               |                                          |
|--------------------------|-------------------------------|------------------------------------------|
|                          | E. PICARD .....               | Analyse supér. et algèbre supérieure.    |
|                          | G. BONNIER .....              | Botanique.                               |
|                          | KOENIGS.....                  | Mécanique physique et expérimentale.     |
|                          | GOURSAT.....                  | Calcul différentiel et calcul intégral.  |
|                          | HALLER.....                   | Chimie organique.                        |
|                          | JOANNIS.....                  | Chimie (Enseignement P. C. N.).          |
|                          | JANET.....                    | Electrotechnique générale.               |
|                          | WALLERANT.....                | Minéralogie.                             |
|                          | ANDOYER.....                  | Astronomie.                              |
|                          | PAINLEVÉ.....                 | Mécanique anal. et mécan. céleste.       |
|                          | HAUG .....                    | Géologie.                                |
|                          | H. LE CHATELIER.              | Chimie générale.                         |
|                          | G. BERTRAND....               | Chimie biologique.                       |
|                          | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale.                       |
|                          | CAULLERY.....                 | Zoologie (Évolution des êtres organisés) |
|                          | C. CHABRIÉ.....               | Chimie appliquée.                        |
|                          | G. URBAIN.....                | Chimie minérale                          |
|                          | EMILE BOREL .....             | Calcul des probabilités et phys. mathém. |
|                          | MARCHIS.....                  | Aviation.                                |
|                          | JEAN PERRIN.....              | Chimie physique.                         |
|                          | G. PRUVOT.....                | Zoologie, anatomie, physiologie compar.  |
|                          | ABRAHAM.....                  | Physique.                                |
|                          | CARTAN.....                   | Mécanique rationnelle.                   |
| <i>Professeurs</i> ..... | CL. GUICHARD.....             | Géométrie supérieure.                    |
|                          | LEBESGUE .....                | Application de l'analyse à la géométrie. |
|                          | LAPICQUE.....                 | Physiologie.                             |
|                          | GENTIL.....                   | Géographie physique.                     |
|                          | VESSIOT .....                 | Calcul différentiel et calcul intégral.  |
|                          | COTTON .....                  | Physique théorique et phys. céleste.     |
|                          | DRACH .....                   | Mathématiques générales.                 |
|                          | CH. FABRY.....                | Physique.                                |
|                          | CHARLES PÉREZ ...             | Zoologie, anatomie, physiol. comparée    |
|                          | MAURAIN.....                  | Physique du Globe.                       |
|                          | DANGEARD.....                 | Botanique (P. C. N.).                    |
|                          | LÉON BERTRAND...              | Géologie appliquée.                      |
|                          | N...                          | Botanique.                               |
|                          | N...                          | Physique.                                |
|                          | LEDUC.....                    | Physique.                                |
|                          | HEROUARD.....                 | Zoologie.                                |
|                          | RÉMY PERRIER ...              | Zoologie (Enseignement P. C. N.).        |
|                          | LESPIEAU.....                 | Chimie.                                  |
|                          | SAGNAC.....                   | Physique théorique et physique céleste   |
|                          | RABAUD.....                   | Biologie expérimentale.                  |
|                          | PORTIER.....                  | Physiologie.                             |
|                          | BLAISE... ..                  | Chimie organique.                        |
|                          | PÉCHARD .....                 | Chimie (Enseignement P. C. N.).          |

*Secrétaire*, ..... D. TOMBECK

A

MONSIEUR HENRY LE CHATELIER

MEMBRE DE L'INSTITUT

*Hommage respectueux.*



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## INTRODUCTION

« Les causes d'erreurs à éviter dans  
« les analyses chimiques sont multiples  
« et leur étude doit faire l'objet essen-  
« tiel de toute recherche scientifique  
« sur l'analyse chimique ».

H. LE CHATELIER.

Dans presque tous les traités de chimie analytique quantitative, les premières pages sont réservées à donner des détails sur la manière d'effectuer les principales opérations pratiques que nécessitent les analyses, mais on s'est très peu préoccupé de montrer d'où peuvent provenir les erreurs de ces analyses.

Le traité de M. G. Chesneau intitulé *Principes théoriques et pratiques d'analyse minérale*, édition Béranger et, le cours de Chimie analytique de M. H. Le Chatelier, qui malheureusement n'a pas été imprimé, font au contraire une part importante à l'étude de ces causes d'erreurs.

Les erreurs d'une analyse peuvent être attribuées à deux sortes de causes bien distinctes : Les premières proviennent de la balance ou des différents appareils qu'on emploie dans les analyses, comme par exemple : les pipettes, burettes, les fioles jaugées, etc., ce sont les erreurs dites systématiques, les secondes sont pro-

duites par l'emploi de réactifs impurs, et dans les précipitations qu'on a à effectuer, en formant ainsi le groupe des erreurs dites accidentelles. Les erreurs de la première catégorie sont très faciles à calculer et à éliminer, celles qui proviennent des précipitations sont les plus grandes et sont au contraire assez difficiles à éliminer. Un exemple pour la première catégorie : Les balances ne sont pas justes, perdent leur justesse par le fait d'une différence de température entre les deux bras de la balance, la méthode des doubles pesées élimine l'erreur qui en résulterait.

Les erreurs résultant des précipitations sont déterminées par les causes suivantes :

1° *Insolubilité non rigoureuse des précipités surtout quand la solution contient d'autres sels minéraux.* On sait, en effet, qu'il n'existe pas de corps rigoureusement insolubles dans l'eau, mais de plus les précipités qui sont limités par des phénomènes d'équilibre. Ainsi le sulfate de plomb peut être employé pour le dosage du métal plomb, à cause de sa faible solubilité dans l'eau, ou dans l'eau acidulée d'acide sulfurique, mais si la solution contient d'autres acides ou des sels ammoniacaux la précipitation du sulfate de plomb reste tout à fait incomplète et même ne se fait pas du tout.

2° *Sursaturation passagère de certains précipités.* Certains précipités ont en effet une tendance à rester en sursaturation, par exemple, certains précipités de sels de potassium : l'alun, le bitartrate et le chloroplatinate. Pour éviter cette cause d'erreur, on emploie divers artifices : chauffage de la solution, agitation ou prolongation de la réaction.

3° *Altération spontanée des composés recueillis.*

Plusieurs précipités recueillis sur le filtre y subissent une transformation chimique, par exemple, quelques sulfures s'oxydent à l'air en se transformant en sulfates. Ils augmentent en poids si le sulfate n'est pas entraîné par l'eau de lavage et, au contraire, quand on enlève une partie du métal précipité par un long lavage. Tels sont les sulfures de fer, de zinc et de cuivre. On évite cette oxydation des sulfures en lavant les précipités avec de l'eau saturée d'acide sulfhyrique.

4° *Entraînement des sels solubles par les précipités.*

Un fait bien connu dans la chimie analytique est que, lorsqu'on provoque la formation d'un précipité, par addition d'un réactif à une solution qui contient d'autres sels, qui seuls n'auraient pas été précipités par le réactif, ces sels se trouvent entraînés, en quantité plus ou moins grande, par le précipité.

Pour réduire au minimum l'importance de cette cause d'erreur, on donne dans les traités d'analyse chimique quelques règles empiriques, qui varient suivant les divers cas, pour rendre cette cause d'erreur négligeable, mais sans les appuyer sur aucun chiffre précis. Par exemple, tous les traités de chimie analytique donnent la technique à suivre pour faire les dosages de : l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, d'alumine, de silice et, en général, de tous les précipités gélatineux et même, pour les précipités cristallins comme : sulfate de baryum, oxalate de calcium, carbonate de plomb, etc., qui entraînent avec eux une certaine quantité de corps solubles.

Dans ce travail, je me suis proposé d'étudier méthodiquement ce phénomène de l'entraînement par les précipités.

Les recherches présentées dans cette thèse ont été effectuées au laboratoire de Chimie générale à la Sorbonne.

Je prie M. H. Le Chatelier, membre de l'Institut, de recevoir mes plus vifs remerciements pour les précieuses indications qu'il m'a données pendant la poursuite de ces recherches.

Je suis également très reconnaissant à M. M. Guichard, maître de conférences, pour l'actif intérêt qu'il a témoigné à leur développement.

---

## HISTORIQUE

---

Je donnerai dans ce chapitre un aperçu général sur le phénomène d'adsorption, en mentionnant les divers facteurs qui déterminent ce phénomène et les diverses théories qui ont été émises à son sujet, cela pour nous guider dans l'étude d'un cas particulier d'adsorption, qu'est le phénomène d'entraînement.

Le phénomène d'adsorption a été beaucoup étudié et nous pouvons classer toutes ces recherches en deux catégories : les unes ont été faites dans un but purement pratique, les autres, à un point de vue surtout théorique.

Les études faites au point de vue pratique sont : celles qui se rapportent à la teinturerie, à l'adsorption des matières colorantes ou des substances organiques par le charbon, le noir animal, le kaolin, etc., à la clarification des solutions qui contiennent en suspension des matières colloïdales et celles qui se rapportent au rôle que joue le phénomène d'adsorption dans les problèmes agricoles.

On sait que la teinture a pour objet de fixer sur les tissus une ou plusieurs matières colorantes, de telle manière que la coloration ne puisse être enlevée par le lavage, le savonnage, etc. Parmi les études les plus importantes faites sur ce sujet, je citerai celles de

Chevreul [1], Walter Crun [2], Witt [3], Knecht [4], Sisley [5], Vignon [6], Mueller [7], Brancroft [8], etc.

On a constaté que la solidité de la teinture dépend : 1° de la nature des fibres ; on a observé, par exemple, que les fibres de nature animale fixent généralement mieux les couleurs que les fibres végétales ; 2° de la matière colorante, par exemple : un grand nombre de matières colorantes sont des phénols, à réaction acide, elles donneront avec les fibres, dont la réaction est aussi acide, une teinture qui est un simple mélange, la stabilité des couleurs est alors minimum mais, si on fait intervenir un corps auxiliaire convenablement choisi pour changer la réaction de la fibre et la rendre basique, la fibre donnera avec les colorants acides une teinture d'une grande stabilité. Les corps auxiliaires qui sont employés dans de tels cas s'appellent des mordants, et leur étude, Knecht [4], a conduit à admettre que la fixation des couleurs par leur intermédiaire se

1. CHEVREUL, *C. R.* de 14 janv., 24 mars 1836 et 27 janv., 18 juill., 17 août 1838.
2. WALTER CRUN, *Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse*, 1864.
3. O.-N. WITT, *Farben Zeitung*, t. 2, p. 1.
4. E. KNECHT, *J. of ch. Ind.*, t. 7, p. 621.  
 — *J. Soc. Dyers and Colourists* p. 104, 1888.  
 — et J. R. APPEYARD, *J. of ch. Ind.*, p. 437, 1889.  
 — — *J. Soc. Dyers and Colourists*, p. 71, 1889.
- E. KNECHT et J.-R. APPEYARD, *J. of ch. Ind.*, p. 439, 1889.
5. P. SISLEY, *Bul. Soc. Chim.*, p. 949, 1908.
6. L. VIGNON, *C. R.*, t. 151, p. 673, 1910.
7. ED. J. MUELLER, *Bul. Soc. Chim.*, p. 473, 1909.
8. W. BRANCROFT, *Chemistry*, t. 18, p. 1, 1914.  
 — *Chemistry*, t. 18, p. 383, 1914.  
 — *Chemistry*, t. 19, p. 50 et p. 145, 1915.

fait grâce à une combinaison chimique. Le troisième facteur dont dépend la teinture est le mode opératoire dans lequel la température, E.-J. Mills et J.-J. Hamilton [9], est un facteur de premier ordre.

Deux théories se dégagent de tous les travaux faits dans cette direction, l'une explique la fixation des couleurs sur les fibres par l'intervention d'une combinaison chimique ou la formation d'une solution solide, l'autre attribue l'adsorption des couleurs, dans les différents cas, à un phénomène d'ordre physique.

Le pouvoir décolorant du charbon a été pour la première fois signalé par Lowitz en 1791. Figuier <sup>(1)</sup> en 1810 employa pour décolorer le jus sucré le noir animal. Immédiatement après cette découverte des recherches ont été faites dans le but de voir quelles sont les meilleures conditions pour avoir une bonne adsorption et pour découvrir la cause de ce phénomène.

Parmi les plus importants travaux faits dans cette direction je peux citer ceux de Payen [10], Freundlich et ses collaborateurs [11], Rosenthaler et Turk [12], Michaelis et P. Rona [13], Schilow et Lepin [14], Lowry

9. E.-J. MILLS et J.-J. HAMILTON, *J. of ch. Ind.*, p. 263, 1889.
10. PAYEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 21, p. 215, 1822.
11. H. FREUNDLICH, *Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 385, 1906.  
H. FREUNDLICH ET G. LOSEZ, *Zeit. physik. Ch.*, t. 59, p. 284, 1907.
12. L. ROSENTHALER et TURK, *Arch. de Pharm.*, t. 244, p. 517, 1906.
13. MICHAELIS et P. RONA, *Bioch. Zeitschr.*, t. 15, p. 196, 1908.
14. N. SCHILOW et L. LEPIN, *Zeit. physik. Ch.*, t. 94, p. 25, 1920.

(1) Ces deux dates historiques sont prises du *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, par W. Ostwald, t. I, page 1093.

et Hulet [15], etc. Les conclusions auxquelles ils sont arrivés peuvent se résumer ainsi : Le pouvoir adsorbant dépend de la nature et du mode de préparation du charbon employé et il dépend aussi de la nature de la substance adsorbée. Freundlich qui s'est occupé en particulier de ce phénomène d'adsorption, en a donné une formule empirique

$$x = \beta c^{\frac{1}{\gamma}}$$

où  $x$  est la quantité de substance adsorbée par gramme de charbon,  $c$  la quantité de la même substance dans 1 cc. de la solution,  $\beta$  et  $\gamma$  sont des constantes.

On a attribué à ce pouvoir décolorant et adsorbant du charbon une cause d'ordre physique mais, on n'explique pas ainsi le rôle très important que jouent les gaz inclus dans le charbon. Certains phénomènes semblent montrer que ces gaz ont une action d'origine chimique, par exemple : l'ammoniaque et les sels ammoniacaux qui se trouvent inclus dans le noir animal agissent chimiquement sur le jus sucré pour contribuer à sa clarification. On peut rapprocher de ces faits les observations qui montrent que le charbon peut avoir en différents cas une action catalytique, H. Freundlich et W. Neuman [16].

Un autre groupe de recherches faites à un point de vue pratique sont celles qui se rapportent à la clarification des solutions qui contiennent en suspension des

15. LOWRY et HULET, *Am. Ch. Soc.*, t. 42, p. 1393 et p. 1408, 1920.

16. H. FREUNDLICH et W. NEUMANN, *Zeit. physik. Ch.*, t. 67, p. 338, 1909.

matières colloïdales. Scheerer [17], Schloesing [18], Barus [19], Bodlaender [20], Biltz [21], etc. se sont occupés de cette question, en employant comme substances clarifiantes le kaolin, l'alun, l'hydrate ferrique, etc. Il résulte de ces travaux que les substances qui en solution dans l'eau ne sont pas des électrolytes n'ont pas de pouvoir clarifiant, d'où on a déduit que le pouvoir clarifiant nous est donné comme si une réaction chimique a lieu.

On a montré aussi le rôle fondamental que joue le phénomène d'adsorption dans les problèmes agricoles. Quoique ces problèmes soient très complexes on a pu déjà mettre en évidence quelques faits généraux. La porosité et la composition chimique du sol sont les facteurs principaux du phénomène et le pouvoir adsorbant dépend de la nature du sol et de celle du fertilisant (Justus v. Libig, *Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie*).

Les travaux faits au point de vue théorique sont ceux qui se rapportent à l'adsorption des différents sels par les précipités gélatineux, dits colloïdaux, et par les précipités cristallins.

On sait qu'une substance colloïdale peut se coaguler soit lorsqu'on élève sa température, par exemple les colloïdes naturels, les albuminoïdes, soit en ajoutant à

17. SCHEERER, *Pogg's Ann.*, t. 82, p. 419, 1851.

18. SCHLOESING, *C. R.*, p. 1343, 1870.

19. BARUS, Résumé dans *Beiblätter*, t. 12, p. 563, 1888.

20. BODLÆNDER, Résumé dans *Zeit. Phys. Chem.*, t. 12, p. 683, 1893.

21. W. BILTZ et O. KRÖHKE, *Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, t. 883, 1907.

la solution un sel métallique. Des études ont été faites pour voir quel est le rapport entre le pouvoir coagulant du sel et le colloïde. Les discussions relatives à ces travaux sont brièvement décrites dans la thèse de Jacques Duclaux (1904), dans l'article de J. Perrin [22] et dans le *Traité de Chimie physique* par W. Lewis, t. I, p. 284 (1920), traduction française. Je ne veux pas donner de détails sur toutes les théories qui ont été émises pour expliquer la coagulation, comme celles de Hardy-Schulze, Bredig, Perrin, qui expliquent la coagulation soit par la neutralisation des ions, soit par une diminution de surface d'origine électrocapillaire, ou par l'électrisation de contact des grandes parois, mais j'indiquerai seulement que Freundlich [23] est le seul qui ait cherché à expliquer le pouvoir coagulant en se basant sur la quantité de sel adsorbée. L'analyse a prouvé en effet, que le coagulum entraîne toujours en quantité plus ou moins grande, certains radicaux du sel précipitant dont il est presque impossible de le séparer par des lavages. Il y a donc des relations très étroites entre la coagulation des colloïdes et les phénomènes d'adsorption. Freundlich [23] a énoncé aussi la règle suivante : « Les ions minéraux et organiques sont adsorbés d'autant plus énergiquement par un colloïde déterminé qu'ils ont un pouvoir précipitant plus grand vis-à-vis de ce colloïde ».

Linder et Picton [24] sont les premiers qui signalè-

22. J. PERRIN, *J. de Chimie Physique*, t. 3, p. 70, 1905.

23. H. FREUNDLICH, *Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 749, 1907.

— *Zeit. physik Chem.*, t. 73, p. 385, 1910.

— *Zeit. physik Chem.*, t. 85, p. 641, 1913.

24. LINDER et PICTON, *Chem Soc. Journ.*, t. 67, p. 63, 1895.

rent que les sulfures précipités par  $\text{SH}^2$  contiennent toujours un excès de soufre par rapport au métal et que la formule du sulfure trouvé est de la forme  $n\text{MS}, \text{SH}^2$ . Cet excès de  $\text{SH}^2$  atteint pour différents métaux des valeurs assez importantes et dans différents cas il est si fortement adsorbé qu'on ne peut l'enlever par aucun moyen. Dans ces cas, il donne avec le sulfure métallique une véritable combinaison chimique, par exemple, le sulfure de mercure. D'autres exemples dans lesquels la substance adsorbée est fortement retenue au précipité sont : l'hydrate ferrique, l'alumine, la silice, les ferrocyanures de cuivre, fer, zinc, etc., et en général, toutes les substances qui précipitent à l'état gélatineux.

L'hydrate ferrique a servi et sert aujourd'hui même à ce sujet de point de départ à de nombreux travaux.

Pelouze [25] a observé qu'en précipitant le fer par la potasse dans une solution qui contient du chlorure de calcium en grande quantité, il se forme un précipité blanc qui se décompose au contact de l'air. L'analyse de ce précipité l'a conduit à la formule  $\text{Fe}^2\text{O}^3\cdot 4\text{CaO}$  pour ce ferrite de chaux. En se basant sur cette remarque Pelouze chercha à produire d'autres combinaisons analogues comme le chromite de chaux, l'aluminate et le silicate de chaux. Dans son travail il ne donne pas les résultats des analyses pour ces divers cas mais, seulement quelques détails sur la préparation et les propriétés physiques de ces précipités.

Biltz [26] a étudié l'adsorption de l'acide arsénieux

25. PELOUZE, *Ann. d. Chim. Physique*, 3<sup>e</sup> s., t. 33, p. 9, 1851.

26. W. BILTZ, *Berichte*, vol. 37, p. 3138, 1904.

— *Jour. d. Chim. Physique*, t. 7, p. 570, 1909.

par l'hydroxyde ferrique. Son travail a donné lieu à une discussion entre A. Reyhler (27) et lui. Tandis que Biltz soutient que le phénomène observé par lui suit les lois ordinaires de l'adsorption et, qu'en particulier la formule générale de l'adsorption qui est d'après lui :

$$x = 0,635 c^{\frac{1}{5}}$$

( $x$  signifie la quantité de substance adsorbée, un milligramme par gramme de  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ,  $c$  la quantité de substance non adsorbée dans 1 cc. de solution) s'y applique, Reyhler croit que les résultats de Biltz doivent s'interpréter par la formation d'une véritable combinaison chimique.

M.-C. Boswell et J.-V. Dickson [28] montrent que l'adsorption de l'acide arsénieux par l'hydrate ferrique, en présence ou non de la soude, ne suit pas la formule de Biltz.

Lockemann [29] étudie aussi l'adsorption de l'arsenic par l'hydrate ferrique et constate que l'hydrate de fer entraîne par adsorption de grandes quantités d'arsenic et que l'adsorption se produit mieux à froid qu'à chaud.

Weiser et Middleton [30] étudient de même l'adsorption de différentes substances par  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , en classant les anions dans l'ordre suivant : phosphate plus adsorbé

27. A. REYHLER, *Jour. d. Chim. Physiq.*, t. 7, p. 362, 1909.

28. M.-C. BOSWELL et J.-V. DICKSON, *Am. Chem. Soc.*, t. 40, p. 1793, 1918.

29. G. LOCKEMANN et F. LUCIUS, *Zeit. physik. Ch.*, t. 83, p. 735, 1913.

30. H. B. WEISER et E.-B. MIDDLETON, *Chemistry*, t. 24, p. 30, 1920.

que citrate > tartrate > sulfate > iodate > bichromate. Ils font quelques considérations entre l'adsorption et la valence des ions adsorbés sans nous donner aucune explication sur la nature intime du phénomène d'adsorption.

Le pouvoir adsorbant de l'alumine a été aussi étudié par Rakousine et ses collaborateurs [31] R.-F. Korte [32], etc., mais leurs résultats ne conduisent pas à des conclusions précises, parce qu'ils n'ont pas observé dans ce phénomène aucune régularité.

Van Bemelem [33] a étudié aussi le phénomène d'adsorption sur les précipités de silice, de bioxyde de manganèse, d'acide métastannique, et arrive à conclure à l'existence d'une combinaison chimique entre le sel entraîné et le précipité colloïdal.

Les travaux de J. Duclaux [34] sur l'adsorption des ferrocyanures conduisent à des résultats analogues, il conclut en effet que la coagulation sous l'addition des sels métalliques est accompagnée d'une action chimique.

Les substances qui précipitent à l'état gélatineux n'ont pas seules été étudiées au point de vue de l'adsorption mais, aussi les précipités cristallins par

31. M.-A. RAKOUSIN, *Journ. Soc. phys. Chim.*, t. 47, pp. 58, 144, 144, 147, 1913.

M.-A. RAKOUSIN, *Jour. Soc. phys. Chim.*, t. 48, p. 90, 1916.

M.-A. RAKOUSIN et E. BRAUDO, *Jour. Soc. phys. Chim.*, t. 48, p. 95, 1916.

M.-A. RAKOUSIN, F. FLIER et M. BLOKH, *Jour. Soc. phys. Chim.*, t. 48, p. 99, 1916.

32. R.-F. KORTE, *Chem. Soc.*, t. 87, p. 1503, 1905.

33. VAN BEMELEM, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 23, p. 324, 1900.

34. J. DUCLAUX, *Thèse de doctorat*, Paris, 1904.

exemple : le sulfate de baryum, le carbonate de calcium, le carbonate de plomb, l'oxalate de calcium, etc.

Le sulfate de baryum a servi de sujet à de nombreuses études à cause de son importance dans le dosage de l'acide sulfurique. Les travaux de Frion [35], Johnston et Adams [36], R. Marc [37], Weiser [38], F. Korte [32], etc., nous montrent en résumé que, le sulfate de baryum a une tendance marquée à adsorber un grand nombre d'autres substances. Cette adsorption, très faible pour les cristalloïdes, est beaucoup plus grande pour les colloïdes ; dans quelques cas, cette adsorption se fait d'après la formule de Schmidt [49] :

$$\lg \frac{S}{S-x} - Ax = C \frac{a}{v}$$

dans laquelle  $S$  est la concentration correspondant à la saturation,  $x$  la quantité adsorbée dont la quantité totale est  $a$ ,  $v$  le volume,  $A$  et  $C$  des constantes.

Le sulfate de baryum présente aussi une adsorption spéciale pour ses ions.

Le pouvoir adsorbant a été étudié pour d'autres précipités cristallins et les résultats obtenus nous conduisent à admettre que l'entraînement est d'ordre chimique, par exemple, les travaux de R. Marc [37] qui a étudié l'adsorption du carbonate de calcium et du carbonate de plomb.

35. FRION, *Journ. de Chim. Phys.*, t. 7, p. 401, 1909.

36. J. JOHNSTON et L.-H. ADAMS. *Jour. of the Am. Ch. Soc.*, t. 33, p. 829, 1911.

37. R. MARC, *Zeit. physik Ch.*, t. 81, p. 644, 1913.

38. H.-B. WEISER, *Chemistry*, t. 24, p. 314, 1917.

49. G.-C. SCHMIETT, *Zeit. physik Ch.*, t. 74, p. 689, 1910.

Au point de vue purement thermodynamique, W. Gibbs [39], nous a donné pour les cas où le phénomène d'adsorption est réversible, une formule

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

dans laquelle  $\Gamma$  représente la concentration de la substance dissoute dans la couche superficielle et qui peut être positive ou négative, c'est-à-dire que la concentration du corps dissous dans la couche superficielle est supérieure à sa concentration dans la solution et, inversement pour  $\Gamma$  négative,  $c$  la concentration de la solution,  $\sigma$  la tension superficielle,  $R$  et  $T$  ont les mêmes significations et les mêmes valeurs que dans la théorie des gaz.

Cette formule peut s'exprimer ainsi : Si une substance dissoute a la propriété d'abaisser la tension superficielle de la solution (à la surface de séparation de la solution et d'un autre corps), cette substance existe à une concentration plus élevée dans la couche superficielle qu'au sein de la solution comme si elle se précipitait sur les corps de contact.

Les vérifications expérimentales de la formule sont dues à Donnan et Mc. Lewis [40], Lewis [41], Donnan et Barker [42]. Les résultats trouvés par ces auteurs s'approchent des valeurs calculées d'après la formule.

La formule n'est pas applicable pour les substances

39. W. GIBBS, *Traité de Chimie Physique*, par W. Lewis, t. II, p. 269, traduction française.
40. DONNAN et Mc LEWIS, *Phil. Mag.*, p. 1908, 1909.
41. LEWIS, *Zeit. physik. Chem.*, t. 73, p. 129, 1910.
42. DONNAN et BARKER, *Proc. Roy. Soc.*, 85 A, p. 537, 1911.

qui présentent certaines propriétés colloïdales, car la moindre coagulation rend le phénomène irréversible, tandis que la théorie de Gibbs suppose explicitement que les effets de concentration superficielle sont réversibles.

Freundlich [11], qui s'est spécialement occupé du phénomène d'adsorption, déduit les lois d'adsorption du charbon de la théorie de Gibbs, exposée plus haut.

En résumant toutes les théories exposées, nous ne voyons que très peu de cas où le phénomène d'adsorption paraisse n'être qu'un phénomène purement physique. Tel est le cas d'un certain nombre de phénomènes dont l'étude se présente dans la teinturerie, ainsi que la propriété du charbon de retenir les matières colorantes. Au contraire, dans presque tous les cas apparaît dans l'adsorption l'existence d'un phénomène chimique accompagné souvent d'une action physique ce qui rend, dans bien des cas, l'explication des phénomènes d'adsorption assez difficile.

---

## CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

---

En partant de l'idée de voir quelle est la grandeur des erreurs produites par le phénomène de l'entraînement dans les analyses gravimétriques, j'ai cherché à me mettre dans les conditions mêmes où se font les analyses.

Dans toutes ces recherches, je me suis proposé deux buts différents : premièrement, de voir dans quelle proportion un sel soluble est entraîné par un précipité et, deuxièmement, de voir si ce phénomène est d'ordre chimique ou physique.

Pour ce travail, j'ai précipité des oxydes de fer et de chrome, en ajoutant une solution concentrée d'ammoniaque chimiquement pure à des solutions titrées de chlorure de fer, chlorure de chrome, sulfate de chrome, contenant des quantités bien déterminées de divers sels ; chlorure de calcium, sulfate de magnésium, chlorure de magnésium, sulfate de cuivre et chlorure de nickel.

Dans toutes les expériences que j'ai faites, le volume de la solution saline à étudier a été de 50 cmc.

Les conditions habituelles de précipitation ont été modifiées dans le cas de l'entraînement de la magnésie, de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de nickel par les

précipités d'oxyde de fer parce que, dans ces cas, la température de précipitation et la durée de contact de la dissolution avec le précipité sont deux facteurs dont l'influence n'est pas négligeable. Voici les résultats obtenus avec une solution renfermant 0<sup>gr</sup>30315 pour 100 de FeCl<sup>3</sup> et 0<sup>gr</sup>4236 pour 100 de MgCl<sup>2</sup>. La précipitation a été faite en ajoutant à cette solution 2 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée. Les solutions renfermaient aussi 2 pour 100 de ClNH<sup>4</sup> pour empêcher la précipitation directe de la magnésie par l'ammoniaque.

|                                                                          | Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | MgO<br>entraînée     | MgO p. 100 |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------|------------|
| Précipité à l'ébullition,<br>filtré de suite . . . .                     | 0 <sup>gr</sup> 0746           | 0 <sup>gr</sup> 0200 | 26,5       |
| Précipité à temps ordi-<br>naire, filtré de suite. ,                     | »                              | 0 <sup>gr</sup> 0450 | 60         |
| Précipité à temps ordi-<br>naire, filtré après trois<br>heures . . . . . | »                              | 0 <sup>gr</sup> 0513 | 69         |

Un autre facteur dont j'ai tenu compte est la quantité d'ammoniaque, le réactif précipitant car, en faisant varier la quantité d'ammoniaque, l'entraînement des différents oxydes varie de quantités appréciables, ainsi avec une solution renfermant 0<sup>gr</sup>2948 pour 100 FeCl<sup>3</sup> et 0<sup>gr</sup>3692 pour 100 SO<sup>4</sup>Cu, nous avons obtenu les résultats suivants :

| La précipitation faite avec :       | Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CuO<br>entraîné       | CuO<br>p. 100 |
|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------|---------------|
| 5 cm <sup>3</sup> d'ammoniaq. conc. | 0,0726 <sup>gr.</sup>          | 0,0128 <sup>gr.</sup> | 17,7          |
| 10 » » »                            | »                              | 0,0090                | 12,4          |
| 20 » » »                            | »                              | 0,0073                | 10            |
| 50 » » »                            | »                              | 0,0044                | 6,6           |

J'ai cherché aussi dans ce travail à mettre les oxydés hydratés précipités en présence tantôt d'une faible quantité de sel soluble, tantôt d'un excès de sel soluble. Le premier cas a été étudié pour l'oxyde de fer et le deuxième cas pour l'oxyde de chrome.

EXACTITUDE DES ANALYSES. — Avant de commencer les analyses, j'ai veillé à ce que la solution concentrée d'ammoniaque, réactif employé pour faire les précipitations, soit chimiquement pure car, les traces de carbonate qu'elle contient habituellement peuvent fausser les résultats, lorsqu'on emploie une solution concentrée. De même, j'ai veillé à ce que la concentration de la solution d'ammoniaque soit bien rigoureusement constante pendant toute une série d'expériences, et j'ai mis pour cela la solution dans un flacon muni d'une burette spéciale système Berlemont. Pour m'assurer que dans ces conditions la concentration restait bien invariable, j'ai répété plusieurs fois, à une semaine d'intervalle, les mêmes expériences dans les mêmes conditions, et la constance des résultats m'a conduit à admettre la fixité de la concentration de la solution d'ammoniaque.

J'ai cherché aussi à voir quelles erreurs peuvent provenir des burettes en vérifiant leur graduation avec une pipette bien jaugée et j'ai trouvé, par exemple, pour une des burettes, les valeurs moyennes suivantes :

|                                                    |                         |
|----------------------------------------------------|-------------------------|
|                                                    | $\text{Cr}^2\text{O}^3$ |
|                                                    | —                       |
|                                                    | gr.                     |
| 5 analyses faites avec la burette ont donné. .     | 0,0276                  |
| 3    »            »    »   la pipette            » | 0,0288                  |

Les analyses ont été faites sur le même volume de solution 5 cm<sup>3</sup>. On voit que les erreurs apportées par les burettes dans les analyses sont de l'ordre de à peu près deux dixièmes pour mille.

Tous les résultats que je donnerai plus loin ont été déterminés en faisant la moyenne de cinq ou six résultats d'analyses effectuées dans les mêmes conditions et entre lesquelles les divergences maximum observées ne dépassent pas 4 pour 100.

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE. — Par exemple celle de l'entraînement de la chaux par l'oxyde de chrome.

A l'aide de burettes graduées, je verse dans une capsule en argent des volumes bien déterminés des solutions de chlorure de chrome et de chlorure de calcium dont les titres ont été rigoureusement déterminés. J'ajoute, avec une burette, de l'eau afin d'amener la solution à occuper un volume total de 50 cm<sup>3</sup>.

L'emploi des burettes dans ces expériences est très commode parce qu'on peut faire toutes les variations possibles des concentrations sous un volume constant, sans que cela ajoute d'erreurs notables aux analyses.

Aux 50 cm<sup>3</sup> de solution j'ajoute 5 cm<sup>3</sup> de la solution d'ammoniaque, je chauffe en agitant la solution jusqu'à ébullition, puis je laisse le précipité formé se refroidir pendant une demi-heure, je le recueille sur le filtre et le lave avec de l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus avec l'azotate d'argent aucun précipité caractéristique pour l'acide chlorhydrique. Il faut alors dans la masse ainsi obtenue doser séparément la substance entraînante et la substance entraînée, pour cela j'emploie des méthodes différentes

suivant les substances et qui seront exposées pour chaque cas.

J'ai fait de la même manière deux séries d'expériences, l'une dans laquelle la quantité de précipité était constante et la quantité de sel soluble variable, et une deuxième où au contraire la quantité de sel soluble était constante et où on faisait varier la quantité de précipité.

L'ensemble des résultats de ces deux séries d'expériences nous donne une idée de la quantité de sel entraîné, et par conséquent la grandeur des erreurs que peut produire dans les analyses la présence d'un sel soluble en contact avec un précipité. La première série nous permettra encore de donner une explication de la manière dont se fait le phénomène d'entraînement.

---

ENTRAÎNEMENT DE LA CHAUX. DE LA MAGNÉSIE,  
DE L'OXYDE DE CUIVRE ET DE L'OXYDE DE NICKEL PAR LES  
PRÉCIPITÉS D'OXYDE FERRIQUE.

ENTRAÎNEMENT DE LA CHAUX. — Les précipitations ont toutes été faites en ajoutant à 50 cm<sup>3</sup> de la solution saline étudiée, 2 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée. Les expériences m'ont montré que les résultats sont indépendants de la température de précipitation : en faisant les précipitations à chaud ou à froid on obtient en effet des entraînements de même grandeur.

La séparation de la chaux de l'oxyde de fer a été faite en redissolvant le précipité et en précipitant une seconde fois par l'ammoniaque. Dans les eaux de lavage, j'ai dosé le calcium par la méthode volumétrique indirecte avec le permanganate de potassium, c'est-à-dire, en précipitant le calcium à l'état d'oxalate et en dosant l'acide oxalique de l'oxalate de calcium formé avec une solution titrée de permanganate de potassium.

Les chiffres donnés se rapportent à des précipitations et lavages faits à chaud.

Ces résultats nous montrent que les entraînements varient entre les limites extrêmes de 7 et 20 pour 100, c'est-à-dire du simple au triple pour les solutions renfermant 0.34 pour 100 de  $\text{CaCl}_2$  anhydre. Nous obser-

*Première série*

| Solution<br>Cl <sup>2</sup> Ca p. 100 | Composition                    |               |            |
|---------------------------------------|--------------------------------|---------------|------------|
|                                       | Précipité                      |               |            |
|                                       | Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO entraînée | CaO p. 100 |
| gr.<br>0,1702                         | gr.<br>0,0746                  | gr.<br>0,0075 | 10         |
| 0,2724                                | »                              | 0,0086        | 11,4       |
| 0,3404                                | »                              | 0,0101        | 13,5       |
| 0,7324                                | »                              | 0,0101        | 13,5       |
| 1,5914                                | »                              | 0,0109        | 14,6       |

*Deuxième série*

| Solution<br>Cl <sup>2</sup> Ca p. 100 | Composition                    |               |            |
|---------------------------------------|--------------------------------|---------------|------------|
|                                       | Précipité                      |               |            |
|                                       | Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO entraînée | CaO p. 100 |
| gr.<br>0,3404                         | gr.<br>0,0361                  | gr.<br>0,0074 | 20,3       |
| »                                     | 0,0746                         | 0,0101        | 13,6       |
| »                                     | 0,1384                         | 0,0148        | 10,7       |
| »                                     | 0,2164                         | 0,0186        | 8,6        |
| »                                     | 0,2749                         | 0,0213        | 7,1        |

vons aussi que, pour une concentration fixe en oxyde de fer dans la solution égale à 0,15 pour 100, en nombre rond, le poids de chaux entraînée varie peu, il croît d'abord avec la concentration de la solution en chlorure de calcium pour tendre ensuite vers une limite fixe correspondant à 13,5 pour 100 du poids de l'oxyde de fer précipité, pour les solutions concentrées contenant plus de 0,34 pour 100 de CaCl<sup>2</sup>.

Avec une concentration fixe en chlorure de calcium de 0,34 pour 100 et des concentrations en oxyde de fer

variant de 0,072 à 0,55 pour 100, le poids total de chaux entraînée va en croissant, mais sa proportion relative tombe de 20 à 7 pour 100 du poids de l'oxyde de fer.

On comprend d'après ces chiffres, comment en redissolvant l'oxyde de fer et le précipitant une seconde fois par l'ammoniaque, on le débarrasse complètement de la chaux. Dans les solutions très diluées en chaux, l'entraînement est en effet négligeable.

D'ailleurs, ces conséquences seront exposées dans un chapitre spécial intitulé « Applications à l'analyse chimique ».

J'ai essayé d'empêcher l'entraînement de la chaux en ajoutant à la solution avant précipitation 2 pour 100 de son poids de sel ammoniac. Le résultat a été négatif, mais au contraire; en lavant le précipité avec une solution bouillante à 5 pour 100 d'azotate d'ammonium, il a été possible d'enlever du premier coup la totalité de la chaux sans passer par la double précipitation.

ENTRAÎNEMENT DE LA MAGNÉSIE. — Pour empêcher la précipitation directe de la magnésie par l'ammoniaque il est nécessaire d'introduire à l'avance des sels ammoniacaux dans la solution. Les solutions étudiées renfermaient uniformément 2 pour 100 de  $\text{ClNH}_4$ . La précipitation a été faite comme précédemment par addition de 2 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée à 50 cm<sup>3</sup> de solution.

Dans le cas d'entraînement de la magnésie il y a à tenir compte de deux facteurs dont l'influence était négligeable avec la chaux, la température de précipitation et la durée de contact de la dissolution avec le précipité. Les expériences définitives ont été faites à la

température ordinaire en laissant le précipité trois heures au contact de la dissolution. J'ai essayé tous les moyens indiqués dans les traités de chimie analytique pour séparer la magnésie de l'oxyde de fer, mais aucun n'a donné de bons résultats. Ainsi j'ai été obligé pour effectuer la séparation, de précipiter le fer de la solution par voie électrolytique et de doser la magnésie qui reste en solution à l'état de sulfate sous forme de pyrophosphate de magnésium.

Les résultats trouvés sont les suivants :

*Première série*

| Composition                          |                                |               |            |
|--------------------------------------|--------------------------------|---------------|------------|
| Solution<br>MgCl <sup>2</sup> p. 100 | Précipité                      |               |            |
|                                      | Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | MgO entraînée | MgO p. 100 |
| gr.<br>0,1864                        | gr.<br>0,0746                  | gr.<br>0,0384 | 50         |
| 0,2118                               | »                              | 0,0426        | 57         |
| 0,3765                               | »                              | 0,0513        | 69         |
| 0,4236                               | »                              | 0,0513        | 69         |
| 0,7624                               | »                              | 0,0518        | 69         |

*Deuxième série*

| Composition                          |                                |               |            |
|--------------------------------------|--------------------------------|---------------|------------|
| Solution<br>MgCl <sup>2</sup> p. 100 | Précipité                      |               |            |
|                                      | Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | MgO entraînée | MgO p. 100 |
| gr.<br>0,4236                        | gr.<br>0,0361                  | gr.<br>0,0228 | 63         |
| »                                    | 0,0746                         | 0,0513        | 68         |
| »                                    | 0,1372                         | 0,0736        | 54         |
| »                                    | 0,2273                         | 0,0953        | 42         |
| »                                    | 0,2730                         | 0,1048        | 38         |

On voit que les entraînements de la magnésie par l'oxyde de fer sont toujours très importants, mais ils varient proportionnellement moins avec la concentration des liqueurs que ceux de la chaux. Les limites extrêmes des entraînements ont été de 40 à 70 pour 100, c'est-à-dire une variation de moins du simple au double, tandis que pour la chaux dans les mêmes conditions la variation avait été du simple au triple. Nous voyons aussi que comme dans le cas de la chaux, l'entraînement de la magnésie tend vers une limite. Pour une concentration fixe en oxyde de fer égale à 0,15 pour 100 le poids de magnésie entraîné à la limite correspond à 69 pour 100 du poids de l'oxyde de fer précipité.

Une seconde précipitation à l'ammoniaque est tout à fait insuffisante, au moins à froid, pour séparer la magnésie du précipité. Le lavage avec une solution bouillante d'azotate d'ammoniaque, qui débarrasse le précipité de la chaux, ne suffit pas pour enlever complètement la magnésie, mais en lavant le précipité deux fois, par décantation à chaud avec la solution d'azotate d'ammoniaque on arrive à retirer du précipité toute la magnésie.

ENTRAÎNEMENT DE L'OXYDE DE CUIVRE. — Les précipitations ont été faites à la température ordinaire en ajoutant à 50 cm<sup>3</sup> de la solution saline à étudier, 5 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée, et laissant le précipité trois heures au contact de la dissolution, car les expériences nous ont montré qu'il faut tenir compte des mêmes facteurs que dans le cas de l'entraînement de la magnésie par l'oxyde de fer savoir : la température de

précipitation et la durée de contact de la dissolution avec le précipité.

*Première série*

| Composition                           |                                |               |            |
|---------------------------------------|--------------------------------|---------------|------------|
| Solution<br>SO <sup>4</sup> Cu p. 100 | Précipité                      |               |            |
|                                       | Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CuO entraîné  | CuO p. 100 |
| gr.<br>0,1846                         | gr.<br>0,0726                  | gr.<br>0,0083 | 11,4       |
| 0,3692                                | »                              | 0,0128        | 17,6       |
| 0,5228                                | »                              | 0,0150        | 20,6       |
| 0,6182                                | »                              | 0,0191        | 26,3       |
| 1,1760                                | »                              | 0,0270        | 37,1       |

*Deuxième série*

| Composition                           |                                |               |            |
|---------------------------------------|--------------------------------|---------------|------------|
| Solution<br>SO <sup>4</sup> Cu p. 100 | Précipité                      |               |            |
|                                       | Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CuO entraîné  | CuO p. 100 |
| gr.<br>0,3692                         | gr.<br>0,0360                  | gr.<br>0,0105 | 29,2       |
| »                                     | 0,0726                         | 0,0128        | 17,7       |
| »                                     | 0,1325                         | 0,0174        | 13,1       |
| »                                     | 0,2074                         | 0,0206        | 9,9        |
| »                                     | 0,2730                         | 0,0229        | 8,4        |

La séparation entre le cuivre et le fer a été faite par voie électrolytique : le précipité recueilli sur le filtre est bien lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus avec BaCl<sup>2</sup> aucun précipité qui caractériserait la présence d'acide sulfurique, ensuite je dissous le précipité en laissant tomber sur lui goutte à goutte

une solution diluée d'acide sulfurique. La dissolution recueillie dans un verre propre, après un bon lavage du filtre, est additionnée de 2 cm<sup>3</sup> d'acide azotique concentré et électrolysée. La séparation se fait très bien et les résultats sont concordants, lorsqu'on répète les mêmes expériences dans les mêmes conditions.

On peut voir, d'après ces résultats, que l'entraînement de l'oxyde de cuivre par l'oxyde de fer va toujours en augmentant avec la concentration de l'un des sels quand la concentration de l'autre, sulfate de cuivre ou oxyde de fer, reste constante. En même temps, en regardant les proportions relatives d'oxyde de cuivre entraîné et en sachant que tous les moyens essayés dans les autres cas ont été insuffisants pour faire la séparation entre l'oxyde de fer et l'oxyde de cuivre : par lavage du précipité avec une solution d'azotate d'ammonium, par décantation avec la même solution ou avec de l'ammoniaque, on peut concevoir comment on ne peut pas se débarrasser complètement de l'oxyde de cuivre en redissolvant l'oxyde de fer et en le précipitant une seconde fois par l'ammoniaque.

**ENTRAÎNEMENT DE L'OXYDE DE NICKEL.** — Les précipitations sont faites dans les mêmes conditions que dans le cas de l'entraînement de l'oxyde de cuivre, mais au lieu d'avoir diverses solutions de concentrations différentes, j'ai travaillé avec une seule solution de chlorure de nickel à 6.11 pour 100 et une de chlorure de fer à 2.948 pour 100, en variant les proportions de manière à avoir toujours 50 cm<sup>3</sup> de solution. La précipitation a été faite avec 5 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée.

On sépare le nickel entraîné du fer en le précipitant

sous forme de diméthylglyoxime nickel. Le précipité bien lavé est dissous en versant sur le filtre sur lequel on l'a recueilli une solution d'acide chlorhydrique diluée. On recueille la solution après un bon lavage du filtre avec de l'eau chaude, et on y ajoute 5 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide tartrique à 10 pour 100. On chauffe cela, et on ajoute un excès d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime à 1 pour 100 pour que tout le nickel soit précipité. En neutralisant la solution avec l'ammoniaque, il se forme un précipité abondant de couleur rouge. On laisse la solution se refroidir et on recueille le précipité sur un filtre taré. On sèche le filtre avec le précipité, on le pèse et par différence on a le poids de diméthylglyoxime nickel dont la formule brute est  $C^6H^{14}N^4O^4Ni$  et qui contient 20,32 pour 100 de nickel.

Voici les résultats obtenus :

*Première série*

| Composition       |                   |           |              |            |
|-------------------|-------------------|-----------|--------------|------------|
| Solution          |                   | Précipité |              |            |
| $Cl^2Ni$          | $Cl^2Fe$          | $Fe^2O^3$ | NiO entraîné | NiO p. 100 |
| cm <sup>3</sup> . | cm <sup>3</sup> . | gr.       | gr.          |            |
| 2                 | 5                 | 0,0726    | 0,0122       | 16,8       |
| 4                 | »                 | »         | 0,0195       | 26,9       |
| 6                 | »                 | »         | 0,0252       | 34,7       |
| 8                 | »                 | »         | 0,0443       | 61         |
| 10                | »                 | »         | 0,0588       | 80,9       |
| 15                | »                 | »         | 0,1024       | 141        |
| 20                | »                 | »         | 0,1561       | 213,6      |

*Deuxième série*

| Composition        |                    |                                |              |            |
|--------------------|--------------------|--------------------------------|--------------|------------|
| Solution           |                    | Précipité                      |              |            |
| Cl <sup>2</sup> Ni | Cl <sup>3</sup> Fe | Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | NiO entraîné | NiO p. 100 |
| cm <sup>3</sup> .  | cm <sup>3</sup> .  | gr.                            | gr.          |            |
| 5                  | 5                  | 0,0726                         | 0,0241       | 33,2       |
| »                  | 10                 | 0,1422                         | 0,0282       | 19,8       |
| »                  | 15                 | 0,2148                         | 0,0358       | 16,6       |
| »                  | 20                 | 0,2882                         | 0,0433       | 15         |
| »                  | 25                 | 0,3614                         | 0,0499       | 13,8       |

Sur ces résultats nous pouvons faire les mêmes observations que dans le cas de l'entraînement de l'oxyde de cuivre car, comme dans ce cas aussi, une seconde précipitation par l'ammoniaque et toutes les autres opérations essayées pour faire la séparation de l'oxyde de nickel de l'oxyde de fer n'ont donné aucun résultat.

## INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

L'ensemble des résultats que je viens de donner, résultats qui peuvent être représentés par le diagramme fig. 1, pour la première série d'expériences, et par le diagramme fig. 2 pour la deuxième série, nous montre que l'entraînement des sels solubles par les précipités d'hydrate ferrique dépend : de la nature du sel soluble, de sa concentration, et de la quantité d'hydrate de fer précipité.

Les conditions dans lesquelles se fait la précipitation, c'est-à-dire la quantité de réactif, la température de la

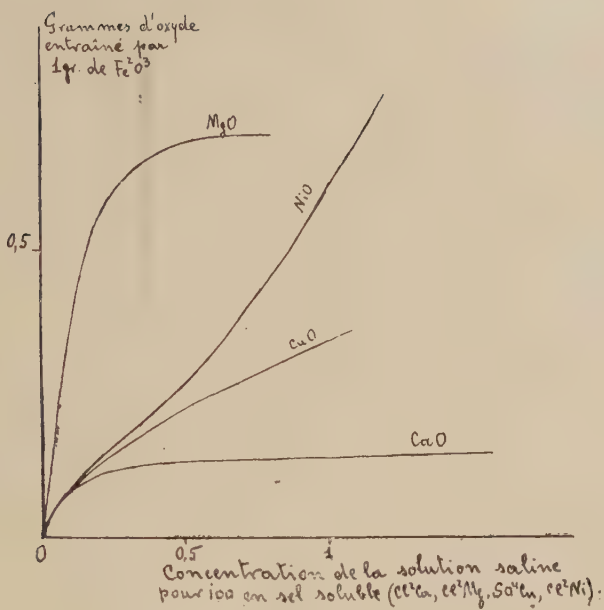


Fig. 1.

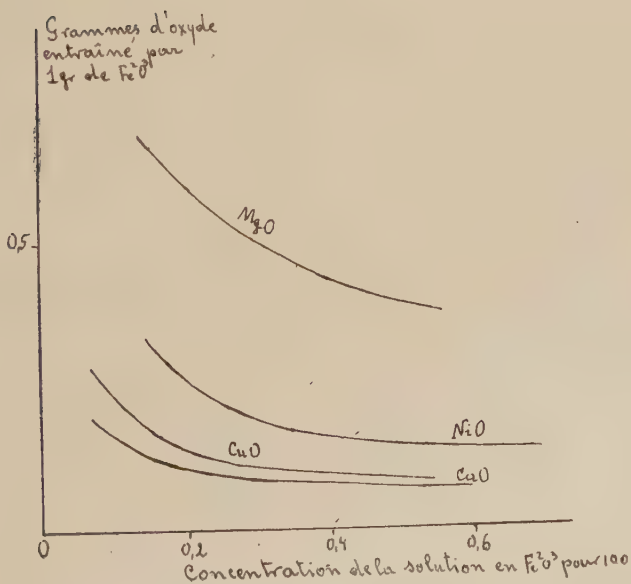


Fig. 2.

(La solution saline contenait :  $\text{Cl}^2\text{Ca}$  0,3404 0/0,  $\text{Cl}^2\text{Mg}$  0,4236 0/0,  
 $\text{SO}^4\text{Cu}$  0,3692 0/0,  $\text{Cl}^2\text{Ni}$  0,611 0/0).

précipitation et la durée de contact du précipité avec la solution, jouent aussi un rôle dans l'entraînement. Nous trouvons donc que les conditions dont dépend l'entraînement des sels solubles sont assez nombreuses et par conséquent on ne peut pas donner une règle générale pour réduire au minimum l'importance de ce phénomène.

Quant aux erreurs produites par les phénomènes d'entraînement, nous pouvons nous en faire une idée en calculant leur valeur dans les cas extrêmes où l'entraînement est soit minimum, soit maximum. La quantité d'oxyde entraîné est comptée dans le dosage comme oxyde de fer, donc on l'ajoute à la quantité d'oxyde de fer trouvée, leur somme représentera le poids total de l'oxyde avec l'erreur apportée par l'entraînement. Un simple calcul nous apprendra sa grandeur.

Le tableau suivant nous donne l'ensemble des erreurs relatives commises pour les cas étudiés.

|                               | Pr limite inf. | Pr limite sup. |
|-------------------------------|----------------|----------------|
| Dans le cas de l'entraînement |                |                |
| de la chaux. . . . .          | 7,1 0/0        | 20,3 0/0       |
| Dans le cas de l'entraînement |                |                |
| de la magnésie. . . . .       | 38,3           | 69,4           |
| Dans le cas de l'entraînement |                |                |
| de l'oxyde de cuivre . . . .  | 8,4            | 37,2           |
| Dans le cas de l'entraînement |                |                |
| de l'oxyde de nickel . . . .  | 13,7           | 213,6          |

Nous voyons d'après les chiffres trouvés qu'ils dépassent beaucoup les limites admises dans les analyses qui

ne peuvent donc être acceptables dans ces conditions. Pour le cas de l'oxyde de nickel, en particulier, la limite supérieure est très grande pour une différence de concentration en chlorure de nickel relativement petite, cette valeur ne peut pas être seulement due à l'entraînement, elle doit être aussi le résultat d'une hydrolyse partielle. D'ailleurs, cette cause d'irrégularité apparaît comme plus évidente dans le cas de l'entraînement de l'oxyde de nickel par l'oxyde de chrome, et a été une des difficultés que j'ai rencontrées pour avoir des résultats comparables dans les expériences.

---

ENTRAÎNEMENT DE LA CHAUX, DE LA MAGNÉSIE,  
DE L'OXYDE DE CUIVRE ET DE L'OXYDE DE NICKEL  
PAR LES PRÉCIPITÉS D'OXYDE CHROMIQUE

ENTRAÎNEMENT DE LA CHAUX. — Les solutions qui m'ont servi pour faire les expériences ont les concentrations suivantes : celle de chlorure de calcium 7,74 pour 100 et celle de chlorure de chrome 1,152 pour 100. J'ai varié les proportions de manière à avoir toujours 50 cm<sup>3</sup> de solution. Les précipitations ont été faites à l'ébullition en ajoutant 5 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée. On laisse ensuite le précipité se refroidir une demi-heure, puis on le recueille sur le filtre. Pour doser la chaux entraînée par le précipité, j'ai transformé l'oxyde de chrome en chromate alcalin, en chauffant le précipité avec un mélange de carbonate de sodium et d'azotate de potassium. Le résidu solide est ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique et le calcium qui se trouve dans la solution à l'état de chlorure est dosé par la méthode indirecte au permanganate de potassium, comme dans le cas de l'entraînement de la chaux par l'hydrate ferrique. Le chrome qui reste dans la solution à l'état de chromate alcalin est précipité sous forme de chromate mercurieux et dosé comme oxyde de chrome.

*Première série*

| Composition        |                    |                                |               |            |
|--------------------|--------------------|--------------------------------|---------------|------------|
| Solution           |                    | Précipité                      |               |            |
| Cl <sup>2</sup> Ca | Cl <sup>3</sup> Cr | Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO entraînée | CaO p. 100 |
| cm <sup>3</sup>    | cm <sup>3</sup>    | gr.                            | gr.           |            |
| 1                  | 5                  | 0,0276                         | 0,0221        | 80         |
| 2                  | »                  | »                              | 0,0259        | 93,8       |
| 2,5                | »                  | »                              | 0,0307        | 111,2      |
| 3,5                | »                  | »                              | 0,0290        | 105,1      |
| 5,5                | »                  | »                              | 0,0319        | 115,6      |
| 7,5                | »                  | »                              | 0,0281        | 101,8      |
| 10                 | »                  | »                              | 0,0298        | 107,9      |

*Deuxième série*

| Composition        |                    |                                |               |            |
|--------------------|--------------------|--------------------------------|---------------|------------|
| Solution           |                    | Précipité                      |               |            |
| Cl <sup>2</sup> Ca | Cl <sup>3</sup> Cr | Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO entraînée | CaO p. 100 |
| cm <sup>3</sup>    | cm <sup>3</sup>    | gr.                            | gr.           |            |
| 2,5                | 2,5                | 0,0128                         | 0,0159        | 124,2      |
| »                  | 5                  | 0,0276                         | 0,0307        | 111,2      |
| »                  | 7,5                | 0,0394                         | 0,0355        | 90,1       |
| »                  | 10                 | 0,0550                         | 0,0396        | 72         |

Le fait le plus intéressant que ces résultats mettent en évidence est la limite vers laquelle tend la quantité de chaux entraînée et qui correspond à la moyenne 108,3 p. 100 du poids de l'oxyde de chrome. Si on cherche à voir si cet entraînement limite correspond à une combinaison chimique on trouve qu'il répond à un

chromite qui renferme pour une molécule d'oxyde de chrome trois molécules de chaux  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ,  $3\text{CaO}$ .

J'ai cherché à déterminer d'une manière plus rigoureuse les proportions de  $\text{Cr}^2\text{O}^3$  et de  $\text{CaO}$  correspondant à la limite d'entraînement afin d'éliminer en particulier les erreurs qu'un lavage trop prolongé ou au contraire un lavage incomplet du précipité peut faire naître. La méthode pour cela, consiste à doser la chaux et l'oxyde de chrome dans des volumes égaux pris soit dans la liqueur limpide qui surnage le précipité, déposé après quelques heures, soit dans le liquide mêlé au précipité. Soit  $a$  et  $b$  les quantités de chaux et d'oxyde de chrome trouvées dans la prise faite avec précipité et solution et  $a'$  la quantité de chaux contenue dans la prise faite avec la solution claire, la différence  $a - a'$  donne la quantité de chaux fixée à la masse  $b$  d'oxyde de chrome. Les expériences faites dans ces conditions m'ont donné pour le rapport

$$\frac{a - a'}{b} = K$$

la valeur 1,07 conforme à ce que m'avait donné la première série d'expériences. Ce rapport correspond à une molécule d'oxyde de chrome pour trois molécules de chaux.

|                                             | Trouvé | Calculé |
|---------------------------------------------|--------|---------|
| $\text{Cr}^2\text{O}^3$ . . . .             | 48     | 47,48   |
| $3\text{CaO}$ . . . .                       | 52     | 52,53   |
| <hr/>                                       |        |         |
| $\text{Cr}^2\text{O}^3$ , $3\text{CaO}$ . . | 100    | 100,01  |

Pelouze [25] dans son travail donne comme formule de ce chromite  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ,  $2\text{CaO}$ , formule inexacte car il

avait opéré dans des conditions où l'entraînement de la chaux n'était pas maximum.

On peut enlever toute la quantité de chaux entraînée, en lavant sur le filtre le précipité avec une solution bouillante à 5 pour 100 d'azotate d'ammonium.

ENTRAÎNEMENT DE LA MAGNÉSIE. — Pour faire les expériences je me suis servi de solutions dont les concentrations étaient les suivantes, celle de sulfate de magnésium 4,92 pour 100, et celle de sulfate de chrome 1,79 pour 100. Pour empêcher la précipitation directe de la magnésie par l'ammoniaque j'ai introduit dans les solutions une quantité constante de chlorure d'ammonium égale à 2 pour 100. Les conditions de précipitation ont été les mêmes que dans le cas de l'entraînement de la chaux. Pour la séparation de la magnésie entraînée, j'ai procédé de la même manière que dans le cas précédent. La magnésie recueillie sur filtre après la désagrégation du précipité, est bien lavée puis dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué. Les dosages ont été faits à l'état de pyrophosphate de magnésium.

*Première série*

| Composition        |                                                 |                                |               |            |
|--------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------|---------------|------------|
| Solution           |                                                 | Précipité                      |               |            |
| SO <sup>4</sup> Mg | (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> Cr <sup>2</sup> | Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | MgO entraînée | MgO p. 100 |
| cm <sup>3</sup>    | cm <sup>3</sup>                                 | gr.                            | gr.           |            |
| 2,5                | 5                                               | 0,0347                         | 0,0290        | 83,5       |
| 5                  | »                                               | »                              | 0,0357        | 102,8      |
| 7,5                | »                                               | »                              | 0,0381        | 110        |
| 10                 | »                                               | »                              | 0,0407        | 117,3      |
| 15                 | »                                               | »                              | 0,0418        | 120,4      |
| 20                 | »                                               | »                              | 0,0455        | 131,1      |
| 25                 | »                                               | »                              | 0,0506        | 146        |

*Deuxième série*

| Composition        |                                                 |                                |               |           |
|--------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------|---------------|-----------|
| Solution           |                                                 | Précipité                      |               |           |
| SO <sup>4</sup> Mg | (SO <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> Cr <sup>2</sup> | Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | MgO entraînée | MgO p.100 |
| cm <sup>3</sup>    | cm <sup>3</sup>                                 | gr.                            | gr.           |           |
| 5                  | 5                                               | 0,0347                         | 0,0357        | 102,8     |
| »                  | 7,5                                             | 0,0510                         | 0,0465        | 91,1      |
| »                  | 10                                              | 0,0698                         | 0,0584        | 83,7      |
| »                  | 12,5                                            | 0,0880                         | 0,0680        | 77,3      |
| »                  | 15                                              | 0,1052                         | 0,0745        | 70,8      |

Dans ce cas comme dans le cas d'entraînement de la magnésie par l'hydrate ferrique la quantité de la magnésie entraînée est notable. Un fait qui mérite d'être signalé est l'irrégularité de l'entraînement quand le poids d'oxyde de chrome reste constant.

Si nous représentons graphiquement les résultats trouvés dans la première série sur le diagramme fig. 3, en portant en abscisses les concentrations en sulfate de magnésium et en ordonnées les quantités de magnésie entraînées, l'allure de la courbe sera N° 1.

Une semblable irrégularité a été observée par Fr. Korte [32] dans l'entraînement de la magnésie par l'oxalate de calcium.

J'ai cherché à m'expliquer cette irrégularité, et j'ai trouvé qu'elle dépend du rapport entre la concentration du sulfate de magnésium et la concentration du chlorure d'ammonium existant dans la solution. Pour cela j'ai répété toute la première série d'expériences en faisant varier seulement la concentration de la solu-

tion en chlorure d'ammonium. L'allure de la courbe

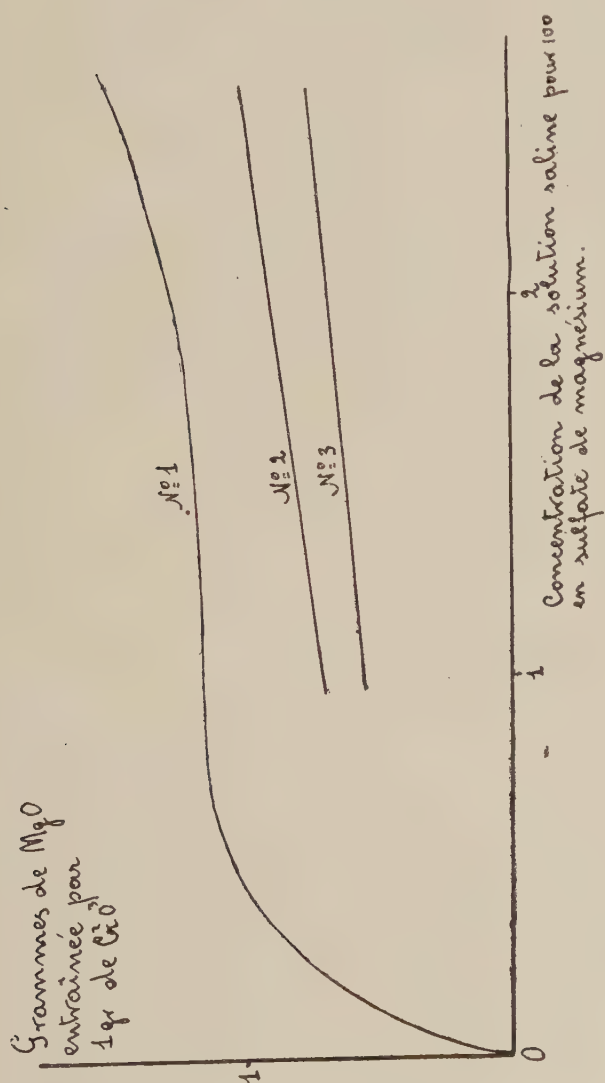


Fig. 3.

N° 2 nous est donnée par une solution renfermant 4 pour 100 de chlorure d'ammonium, et la courbe

N° 3, pour une solution saturée en chlorure d'ammonium.

Voici les résultats obtenus pour cette dernière courbe :

| Solution                     |                        | Précipité               |               |            |
|------------------------------|------------------------|-------------------------|---------------|------------|
| $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2$ | $\text{SO}^4\text{Mg}$ | $\text{Cr}^2\text{O}^3$ | MgO entraînée | MgO p. 100 |
| cm <sup>3</sup>              | cm <sup>3</sup>        | gr.                     | gr.           |            |
| 5                            | 10                     | 0,0347                  | 0,0210        | 60,5       |
| »                            | 25                     | »                       | 0,0264        | 76,1       |
| »                            | 45                     | »                       | 0,0265        | 76,4       |
| »                            | Sat.                   | »                       | 0,0244        | 70,3       |

Dans ce cas particulier nous voyons que l'entraînement tend vers une limite. En faisant le rapport entre la quantité de magnésie entraînée et le poids d'oxyde de chrome, nous trouvons un rapport correspondant à la formule  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{MgO}$ .

|                                        | Trouvé | Calculé |
|----------------------------------------|--------|---------|
| $\text{Cr}^2\text{O}^3$ . . . .        | 56,7   | 55,7    |
| $3\text{MgO}$ . . . .                  | 43,3   | 44,3    |
| $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{MgO}$ . | 100    | 100     |

Ces résultats nous font comprendre cette phrase qu'on trouve dans le *Traité d'analyse des substances minérales* de A. Carnot, tome III, page 500. « La précipitation de l'oxyde chrome donne lieu à l'entraînement d'une quantité notable des oxydes que peut contenir la liqueur ; on a constaté notamment que la chaux, la magnésie, l'oxyde de zinc sont entraînés, formant une combinaison mal définie, qui résiste aux lavages ».

En effet, nous n'avons observé la formation d'un

chromite de magnésium que lorsque la solution primitive contient une quantité bien définie de chlorure d'ammonium. Dans les autres cas, il est naturel que la magnésie entraînée ne puisse pas donner avec l'oxyde de chrome une combinaison chimique, et donc un précipité à une composition mal définie.

Ces expériences ont aussi l'intérêt de nous donner une idée sur l'influence qu'a le sel ammoniac sur la précipitation de la magnésie.

Pour débarrasser le précipité de la magnésie entraînée, on lave plusieurs fois par décantation le précipité avec une solution bouillante d'azotate d'ammonium à 5 pour 100.

ENTRAÎNEMENT DE L'OXYDE DE CUIVRE. — Les précipitations ont été faites à l'ébullition en ajoutant 10 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée à un volume de 50 cm<sup>3</sup> de solution saline. Les solutions qui m'ont servi comme point de départ dans ces expériences avaient les concentrations suivantes; celle de sulfate de cuivre, 6,48 pour 100 et celle de sulfate de chrome 2,04 pour 100. La séparation entre l'oxyde de cuivre entraîné et l'oxyde de chrome a été faite, en précipitant le cuivre par voie électrolytique, comme dans le cas de l'entraînement de l'oxyde de cuivre par l'hydrate ferrique.

Pour obtenir de bons résultats il faut opérer dans des conditions telles que le cuivre déposé électrolytiquement sur l'électrode ne soit pas rapidement oxydable.

Je crois qu'il est bien à mentionner ici, le moyen que j'ai employé pour éviter cette difficulté. Pour cela j'ai au début de l'électrolyse chauffé doucement la

solution jusqu'à redissolution complète de tout le cuivre déposé sur l'électrode. Je laisse alors la solution se refroidir jusqu'à la température ordinaire. On obtient ainsi sur un courant d'une intensité d'un ampère un dépôt de cuivre très régulier qui après lavage à l'eau, l'alcool et l'éther est d'une très jolie couleur et ne s'oxyde pas rapidement. Cette méthode est valable pour les solutions acidulées par l'acide azotique.

*Première série*

| Composition            |                              |                         |                       |                     |
|------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|
| Solution               |                              | Précipité               |                       |                     |
| $\text{SO}^4\text{Cu}$ | $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2$ | $\text{Cr}^2\text{O}^3$ | $\text{CuO}$ entraîné | $\text{CuO}$ p. 100 |
| cm <sup>3</sup>        | cm <sup>3</sup>              | gr.                     | gr.                   |                     |
| 2,5                    | 5                            | 0,0406                  | 0,0354                | 87,2                |
| 5                      | »                            | »                       | 0,0477                | 117,4               |
| 7,5                    | »                            | »                       | 0,0513                | 126,6               |
| 10                     | »                            | »                       | 0,0618                | 152,7               |
| 12,5                   | »                            | »                       | 0,0631                | 155,4               |
| 15                     | »                            | »                       | 0,0626                | 154,2               |
| 20                     | »                            | »                       | 0,0625                | 154                 |

*Deuxième série*

| Composition            |                              |                         |                       |                     |
|------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|
| Solution               |                              | Précipité               |                       |                     |
| $\text{SO}^4\text{Cu}$ | $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2$ | $\text{Cr}^2\text{O}^3$ | $\text{CuO}$ entraîné | $\text{CuO}$ p. 100 |
| cm <sup>3</sup>        | cm <sup>3</sup>              | gr.                     | gr.                   |                     |
| 5                      | 5                            | 0,0406                  | 0,0477                | 117,4               |
| »                      | 10                           | 0,0800                  | 0,0579                | 72,4                |
| »                      | 15                           | 0,1210                  | 0,0688                | 56,9                |
| »                      | 20                           | 0,1626                  | 0,0792                | 48,7                |

Les résultats de la première série d'expériences nous montrent que l'entraînement de l'oxyde de cuivre croît de façon continue avec la concentration de la solution en sulfate de cuivre, mais de plus en plus lentement en tendant vers une limite.

En faisant les calculs pour voir si cet entraînement limite correspond à une combinaison chimique, on trouve, comme dans les deux cas précédents qu'à trois molécules d'oxyde de cuivre est alliée une molécule d'oxyde de chrome.

|                                          | Trouvé | Calculé |
|------------------------------------------|--------|---------|
| $\text{Cr}^2\text{O}^3$ . . . .          | 39,4   | 38,9    |
| $3\text{CuO}$ . . . .                    | 60,6   | 61,1    |
| <hr/>                                    |        |         |
| $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{CuO}$ . . | 100    | 100     |

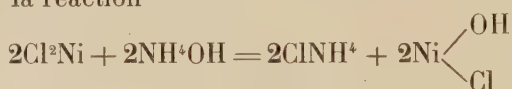
J'ai essayé de débarrasser le précipité de l'oxyde de cuivre, mais tous les moyens employés dans les autres cas ne m'ont donné aucun résultat.

ENTRAÎNEMENT DE L'OXYDE DE NICKEL. — Les expériences ont été faites avec des solutions dont les concentrations étaient les suivantes : chlorure de nickel, 8,17 p. 100 sulfate de chrome 1,28 pour 100.

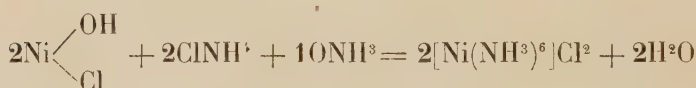
Pour déterminer la quantité d'oxyde de nickel entraînée, j'ai transformé l'oxyde de chrome en chromate alcalin en chauffant le précipité avec l'eau oxygénée en présence d'une solution concentrée de potasse. La solution est ensuite acidulée avec acide chlorhydrique. On ajoute à cette solution chaude un excès d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime à 1 pour 100 et on neutralise la solution par l'ammoniaque. Le précipité

rouge formé de diméthylglyoxime nickel est recueilli sur un filtre taré.

Dans ce cas d'entraînement les expériences sont délicates à réaliser, faites sans précautions elles ne donnent pas de résultats concordants. En effet l'ammoniaque qui sert de réactif précipitant a un triple rôle. Une partie de cette ammoniaque réagit sur le sel de chrome pour précipiter le chrome à l'état d'hydrate de chrome, une deuxième partie réagit sur le sel de nickel d'après la réaction



et enfin l'ammoniaque sert aussi à redissoudre l'oxychlorure de nickel formé



Or il faut, pour obtenir le précipité, faire bouillir la solution saline avec l'ammoniaque. On comprend facilement qu'en prolongeant trop le chauffage de la solution pour agglomérer le précipité on risque de chasser une trop grande quantité d'ammoniaque et d'avoir un dépôt d'oxychlorure de nickel qui fausserait les résultats des expériences

On ne peut d'autre part employer pour la précipitation une trop grande quantité de la solution ammoniacale sans risquer de redissoudre partiellement une partie de l'hydrate de chrome précipité.

J'ai employé 10 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentré et n'ai pu écarter la difficulté qu'en prenant de grands soins pour faire les précipitations.

*Première série*

| Composition            |                              |                         |              |           |
|------------------------|------------------------------|-------------------------|--------------|-----------|
| Solution               |                              | Précipité               |              |           |
| $\text{Cl}^2\text{Ni}$ | $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2$ | $\text{Cr}^2\text{O}^3$ | NiO entraîné | NiO p.100 |
| cm <sup>3</sup>        | cm <sup>3</sup>              | gr.                     | gr.          |           |
| 5                      | 5                            | 0,0256                  | 0,0538       | 210,2     |
| 10                     | »                            | »                       | 0,0774       | 302,3     |
| 15                     | »                            | »                       | 0,0806       | 314,9     |
| 20                     | »                            | »                       | 0,0878       | 343       |

*Deuxième série*

| Composition            |                              |                         |              |           |
|------------------------|------------------------------|-------------------------|--------------|-----------|
| Solution               |                              | Précipité               |              |           |
| $\text{Cl}^2\text{Ni}$ | $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2$ | $\text{Cr}^2\text{O}^3$ | NiO entraîné | NiO p.100 |
| cm <sup>3</sup>        | cm <sup>3</sup>              | gr.                     | gr.          |           |
| 5                      | 5                            | 0,0256                  | 0,0538       | 210,2     |
| »                      | 10                           | 0,0510                  | 0,0859       | 168,4     |
| »                      | 15                           | 0,0766                  | 0,1114       | 145,6     |
| »                      | 20                           | 0,1020                  | 0,1308       | 127,3     |

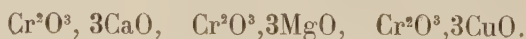
Les résultats trouvés ne nous conduisent pas à une interprétation aussi simple que dans les trois cas précédents étudiés mais, la grande stabilité de l'oxyde de nickel entraîné nous donne une idée sur la nature intime de la réaction de ce phénomène, et nous montre que l'affinité chimique doit jouer un rôle important dans ce cas d'entraînement.

Toutes les méthodes employées pour séparer du précipité l'oxyde de nickel entraîné ne m'ont en effet donné qu'un résultat négatif.

## INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

En ce qui concerne les applications des résultats aux erreurs que nous constatons dans les analyses nous pouvons répéter les observations déjà faites pour les entraînements par les précipités de l'oxyde de fer, de plus un nouveau caractère apparaît dans cette deuxième partie des expériences. Le rôle de l'affinité chimique dans les entraînements qui, dans les premières expériences n'apparaît qu'en raisonnant sur certains faits observés, comme par exemple, la grande stabilité de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de nickel entraînés ou celui, dans lequel les entraînements par les précipités obéissent dans une certaine mesure aux lois de double décomposition saline, c'est-à-dire, remplacement du métal fixé au précipité, chaux, magnésie, par un autre radical, ammonium, se dégage de lui-même dans cette deuxième partie des expériences. Nous avons trouvé en effet pour les trois premiers cas étudiés que l'oxyde entraîné donne avec l'oxyde de chrome précipité, dans des conditions bien définies, des combinaisons chimiques. Dans les trois cas cités, la courbe de l'entraînement pour une concentration fixe en oxyde de chrome croît de façon continue avec la concentration du sel soluble d'abord assez vite puis de plus en plus lentement en tendant vers une limite Fig. 4.

A cette limite le rapport entre les quantités d'oxyde entraîné et d'oxyde de chrome a une valeur déterminée à laquelle correspondent les combinaisons chimiques



Cette continuité de la courbe d'entraînement paraît générale. Elle a été mise en évidence dans les travaux de Van Bemelem [33], J. Duclaux [34], Michalis et P. Rona [43], Fr. Korte [32], Marc [37], Carli [44], etc. Quelques-uns ont fait même la remarque que l'entraî-

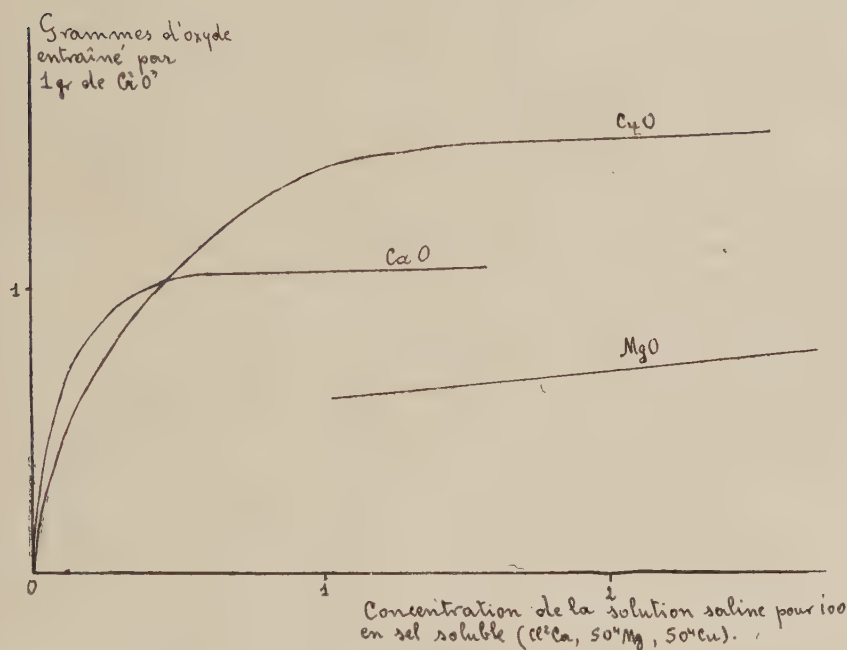


Fig. 4.

nement a une limite, ainsi Fr. Korte [32], constate la saturation dans le cas de la précipitation de l'hydrate de fer par l'ammoniaque en présence des sels de manganèse quand la quantité de  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  par rapport à  $\text{MnO}$  en solution est comme 5 est à 1. Un excès de sel de

43. L. MICHAELIS et P. RONA, *Biochem. Zeitschr.*, t. 25, p. 359, 1910.

44. N. CARLI, *Zeit. physik Chem.*, t. 85, p. 263, 1913.

manganèse ne produit aucun changement dans la quantité entraînée par le précipité ferrique. Michaelis et P. Rona [43] observent aussi un maximum d'adsorption dans les cas d'adsorption de l'albumine par le charbon, le kaolin ou l'hydrate ferrique. Dans les travaux cités de Marc [37] et de Carli [44] le maximum d'adsorption a été mis aussi en évidence.

La formation d'une combinaison chimique dans les phénomènes d'entraînement que j'ai étudié n'est pas non plus un fait isolé. D'autres auteurs dans leurs études faites sur différents cas d'adsorption sont arrivés à des résultats analogues : ainsi, Wohler [45] dans le cas de l'entraînement du permanganate de potassium par le sulfate de baryum attribue comme plus probable que le précipité donne avec la substance adsorbée une combinaison chimique. Rakowsky [46], Wedekind [47], Bracewell [48], Schilow [14], etc., confirment le rôle que joue l'affinité chimique dans les phénomènes d'adsorption en concluant que l'adsorption est sous la dépendance de la force chimique.

Dans les cas étudiés nous avons obtenu par l'entraînement limite des combinaisons chimiques. Il s'agit maintenant de savoir par suite de quelle réaction se forment ces combinaisons. Deux hypothèses sont possibles : soit que la combinaison se fasse directe-

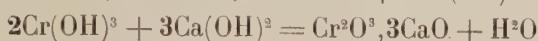
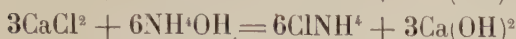
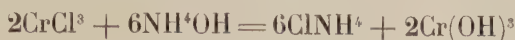
45. H.-E. WOHLER, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 59, p. 203, 1908.

46. A.-V. RAKOVSKY, *Jour. Soc. Phys. Chem. R.*, t. 44, p. 586, 1912.

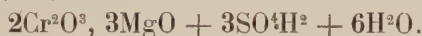
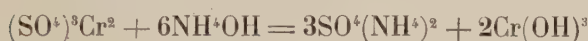
47. E. WEDEKIND et H. RHEINOLDT, *Dch. G.*, t. 52, p. 4013, 1919.

48. R.-S. BRACEWELL, *Am. Chem. Soc.*, t. 41, p. 1511, 1919.

ment entre l'oxyde adsorbant et l'oxyde adsorbé, d'après les formules :



soit que l'oxyde adsorbant réagisse premièrement avec l'oxyacide du métal entraîné et qui ensuite se décompose par la chaleur en nous donnant la combinaison chimique trouvée par exemple :



Je ne ferai aucun choix entre ces deux hypothèses, mais je ferai remarquer seulement que j'ai constaté qualitativement dans le cas de l'entraînement de la magnésie par l'oxyde de fer que le précipité contenait une quantité assez notable de chlore.

Il nous reste maintenant à savoir quelle est la loi d'après laquelle se fait l'entraînement.

En regardant les courbes des entraînements, pour les premières séries d'expériences, dont la forme générale est Fig. 5, on voit, que toutes peuvent être représentées par une formule exponentielle de la forme

$$y = \Lambda e^{-\frac{x}{a}}$$

dans laquelle  $y$  est la quantité entraînée,  $a$  la quantité de l'oxyde adsorbant précipitée,  $x$  la quantité de sel soluble dans la solution primitive calculée en oxyde et

A une constante. La valeur de cette constante est facile à calculer, car pour  $x$  infini, c'est-à-dire pour une concentration très grande en sel soluble pour laquelle

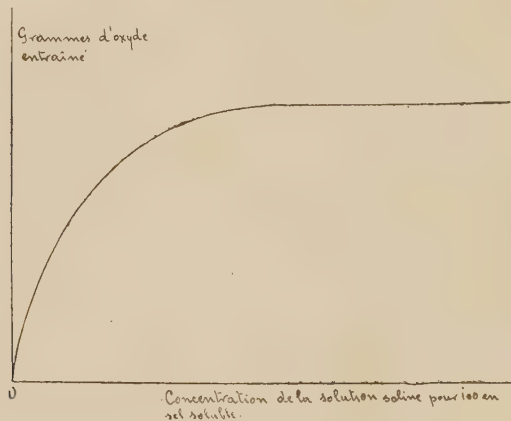


Fig. 5.

l'entraînement est maximum, on a  $y=A$ . En supposant que cet entraînement limite corresponde à une formule de la forme, par exemple  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ,  $3\text{MO}$  et si on se donne  $a$  on pourra très aisément calculer la valeur de  $A$  correspondante.

Je donne ici la valeur de cette constante  $A$  pour les trois cas étudiés.

|                                                             | <u>A</u> | <u>a</u> ( $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ) |
|-------------------------------------------------------------|----------|--------------------------------------|
| Pour le cas de l'entraînement<br>de la chaux . . . . .      | 0,03056  | 0,0276                               |
| Pour le cas de l'entraînement<br>de la magnésie. . . . .    | 0,0276   | 0,0347                               |
| Pour le cas de l'entraînement<br>de l'oxyde de cuivre . . . | 0,0637   | 0,0406                               |

En introduisant les valeurs de  $A$ ,  $a$  et  $x$  dans la for-

mule nous constatons que les valeurs calculées s'approchent beaucoup des valeurs trouvées pour les entraînements limites, par exemple :

Dans le cas de l'entraînement de la chaux :

| $\alpha$ ( $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ) | $x$ (CaO<br>en solution) | CaO<br>entraînée trouvée | CaO calculée |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------|
| —                                    | —                        | —                        | —            |
| gr.                                  | gr.                      | gr.                      | gr.          |
| 0,0276                               | 0,294                    | 0,0281                   | 0,0278       |
| »                                    | 0,392                    | 0,0298                   | 0,0303       |

Dans le cas de l'entraînement de la magnésie :

| $\alpha$ ( $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ) | $x$ MgO<br>en solution | MgO<br>entraînée trouvée | MgO calculée |
|--------------------------------------|------------------------|--------------------------|--------------|
| —                                    | —                      | —                        | —            |
| gr.                                  | gr.                    | gr.                      | gr.          |
| 0,0347                               | 0,1646                 | 0,0210                   | 0,0224       |
| »                                    | 0,4115                 | 0,0264                   | 0,0252       |
| »                                    | 0,7307                 | 0,0265                   | 0,0263       |

Pour le cas de l'entraînement de l'oxyde de cuivre, je donnerai le tableau complet des résultats étant donné la plus grande précision faite pour les analyses.

| $\alpha$ ( $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ) | $x$ (CuO<br>en solution) | CuO<br>entraîné trouvé | CuO calculé |
|--------------------------------------|--------------------------|------------------------|-------------|
| —                                    | —                        | —                      | —           |
| gr.                                  | gr.                      | gr.                    | gr.         |
| 0,0406                               | 0,0808                   | 0,0354                 | 0,0395      |
| »                                    | 0,1615                   | 0,0477                 | 0,0496      |
| »                                    | 0,2423                   | 0,0513                 | 0,0540      |
| »                                    | 0,3230                   | 0,0618                 | 0,0562      |
| »                                    | 0,4038                   | 0,0631                 | 0,0577      |
| »                                    | 0,4845                   | 0,0626                 | 0,0586      |
| »                                    | 0,6460                   | 0,0625                 | 0,0600      |

Ces résultats peuvent être exprimés par le diagramme

Fig. 6 : la courbe I représente les valeurs calculées et la courbe II les valeurs trouvées.

On voit par ces tableaux que la correspondance entre les valeurs calculées et les valeurs trouvées est assez satisfaisante, la formule donnée exprime donc bien la loi d'après laquelle se fait l'entraînement des sels

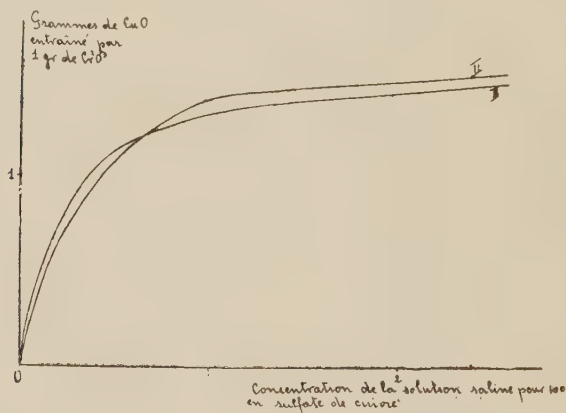


Fig. 6

solubles pour le cas où la quantité de précipité est très faible par rapport à la concentration du sel soluble.

J'ai essayé de voir si la formule que je viens de donner s'applique aux résultats de la première série d'expériences : entraînements des divers oxydes par les précipités d'oxyde ferrique en supposant, comme dans le cas précédent, que l'entraînement limite correspond à une formule de la forme  $\text{Fe}^2\text{O} \cdot 3\text{MO}$ .

Les entraînements ainsi calculés sont de beaucoup supérieurs aux valeurs trouvées.

J'ai cherché aussi à voir si dans ces divers cas la formule de Freundlich s'applique, mais elle donne pour les entraînements des valeurs beaucoup plus grandes.

## APPLICATIONS A L'ANALYSE CHIMIQUE

Ces recherches ont été entreprises dans le but de donner la raison d'être des diverses règles empiriques, par lesquelles sont évitées dans l'analyse chimique les erreurs dues à l'entraînement des sels solubles par les précipités.

Il ne sera pas inutile de montrer ici quelles conséquences on peut tirer dans ce sens des diverses mesures faites.

Soit, par exemple, à analyser une solution renfermant :

|                            |             |                         |
|----------------------------|-------------|-------------------------|
| $\text{Cl}^2\text{Ca}$ . . | 1 gr. 5914  | pour 100 en sel anhydre |
| $\text{Cl}^3\text{Fe}$ . . | 0 gr. 30315 | » »                     |

D'après le tableau de la page 23, le précipité obtenu renferme après lavage complet 14,6 pour 100 de chaux. Les traités d'analyse recommandent pour éliminer cette grande quantité de chaux entraînée de redissoudre le précipité et de le précipiter de nouveau de la même façon que la première fois. Les résultats que j'ai obtenus justifient le mode opératoire recommandé.

En effet, la solution obtenue avant la deuxième précipitation contient la même quantité d'oxyde de fer et une proportion bien moindre de chaux, soit :

|                            |             |                         |
|----------------------------|-------------|-------------------------|
| $\text{Cl}^2\text{Ca}$ . . | 0 gr. 043   | pour 100 en sel anhydre |
| $\text{Cl}^3\text{Fe}$ . . | 0 gr. 30315 | » »                     |

D'après le diagramme Fig. 1 donnée à la page 31, le précipité renfermera 2,5 pour 100 de chaux, c'est-à-dire une quantité tout à fait négligeable

Mais cette double dissolution a l'inconvénient d'augmenter beaucoup le volume des eaux de lavage où il faudra rechercher la chaux, ce volume est doublé. Pour éviter cet inconvénient, on peut se demander s'il n'y aurait pas lieu de se contenter d'une simple décantation du précipité de façon à enlever les 9/10 par exemple de la solution et de redissoudre le précipité de fer en présence de la quantité de solution qui le baigne encore. Dans ces cas, la dissolution renfermera

|                          |         |             |                      |
|--------------------------|---------|-------------|----------------------|
| $\text{Cl}^2\text{Ca}$ . | . . . . | 0 gr. 168   | pour 100 sel anhydre |
| $\text{Cl}^3\text{Fe}$ . | . . . . | 0 gr. 30315 | » »                  |

En se reportant au tableau de la page 23, on voit que dans ce cas la proportion de chaux entraînée serait encore de 10 pour 100 du poids du fer, au lieu de 14,6 primitivement. Cette méthode ne conviendrait donc aucunement.

On pourrait encore songer à jeter le précipité sur un filtre de façon à séparer plus complètement la liqueur et à redissoudre sur le filtre sans lavage. Pour un semblable précipité et avec un poids d'oxyde ferrique de 0,0746, on trouve que le poids de dissolution ainsi retenu par le précipité et le filtre est de 2 gr. 128 renfermant 0 gr. 0225 de chaux. On part donc d'une seconde solution renfermant

|                          |         |             |                      |
|--------------------------|---------|-------------|----------------------|
| $\text{Cl}^2\text{Ca}$ . | . . . . | 0 gr. 088   | pour 100 sel anhydre |
| $\text{Cl}^3\text{Fe}$ . | . . . . | 0 gr. 30315 | » »                  |

En se reportant au diagramme Fig. 1, on voit que le précipité renfermerait encore 6,5 pour 100 de chaux.

Nous avons indiqué qu'on peut aussi employer la

méthode de lavage au nitrate d'ammoniaque bouillant, elle a l'avantage d'enlever la totalité de la chaux du précipité. Cette méthode est basée en principe sur des observations déjà faites par d'autres auteurs qui ont observé que l'entraînement par les précipités obéit dans une certaine mesure aux lois des doubles décompositions salines, voir la thèse de J. Duclaux.

Reprenons maintenant l'exemple de la magnésie entraînée.

On admet dans les traités d'analyse chimique que des précipitations successives sont insuffisantes pour débarrasser le précipité de la magnésie entraînée.

Les résultats de nos expériences en donnent la raison immédiate.

Soit, par exemple, à analyser une solution renfermant :

|                            |            |                         |
|----------------------------|------------|-------------------------|
| $\text{Cl}^2\text{Mg}$ . . | 0 gr. 7624 | pour 100 en sel anhydre |
| $\text{Cl}^3\text{Fe}$ . . | 0 gr. 3015 | » »                     |

En nous reportant au tableau de la page 25, le précipité obtenu contiendra 69 pour 100 de magnésie. Si nous cherchons à redissoudre le précipité par l'acide chlorhydrique et si nous ramenons la solution à son volume primitif, nous aurons une solution dont la composition sera :

|                            |             |                         |
|----------------------------|-------------|-------------------------|
| $\text{Cl}^2\text{Mg}$ . . | 0 gr. 2446  | pour 100 en sel anhydre |
| $\text{Cl}^3\text{Fe}$ . . | 0 gr. 30315 | » »                     |

En reprécipitant l'oxyde ferrique de la même façon, nous pouvons, d'après le diagramme donné à la page 31, voir que dans ce cas le poids de la magnésie entraînée

sera encore de 59 pour 100 du poids du fer. En faisant une troisième précipitation, la quantité de magnésie entraînée sera encore suffisante pour produire une erreur notable dans les analyses d'oxyde ferrique.

Nous n'insisterons pas sur les entraînements d'oxyde de cuivre et d'oxyde de nickel, les méthodes pour séparer ces corps de l'oxyde de fer étant excellentes. Les séparations se font, en effet, d'une manière irréprochable dans le premier cas par voie électrolytique et pour le deuxième par la méthode indiquée par Tschugaeff [50] avec le diméthylglyoxime.

Dans le cas des entraînements par l'oxyde de chrome, nos expériences sont aussi démonstratives et justifient pleinement la technique généralement employée, dans le cas où la solution contient des sels de calcium ou de magnésium.

En effet, d'après les tableaux des pages 35 et 37, les proportions relatives de chaux et de magnésie entraînées sont très grandes, nous pouvons donc, en répétant le même raisonnement que dans le cas précédent, nous rendre compte que même en redissolvant et en précipitant l'oxyde de chrome une deuxième et même une troisième fois, ce qui complique les analyses, il est impossible de se débarrasser complètement de l'oxyde entraîné.

50. L. TSCHUGAEFF, *Zeit. f. anorg. Ch.*, t. 46, p. 144, 1905.

## CONCLUSIONS

---

Les conclusions les plus importantes qui découlent de ces recherches sont les suivantes :

L'entraînement des sels solubles par les précipités apporte dans les dosages gravimétriques des erreurs notables. L'importance de l'entraînement dépend : de la nature et de la quantité du précipité, de la nature du sel soluble et de sa concentration, de la quantité de réactif précipitant employée et des conditions dans lesquelles se fait la précipitation, savoir : la température et la durée de contact du précipité avec la solution.

Pour des conditions bien définies, l'entraînement croît, pour une quantité fixe de précipité, d'une façon continue avec la concentration du sel soluble en tendant vers une limite. A cette limite, nous avons trouvé, pour le cas de l'entraînement de l'oxyde de chrome, que entre l'oxyde adsorbant et l'oxyde entraîné existe un rapport bien défini et qui correspond à une combinaison chimique. Nous avons ainsi mis en évidence la formation de  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{CaO}$  chromite de chaux,  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{MgO}$  chromite de magnésie et  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{CuO}$  chromite de cuivre.

Bien que dans les autres cas nous n'ayons pas de conclusions aussi nettes, ces faits me semblent suffisants pour affirmer la part prépondérante des actions chimiques dans tous ces phénomènes d'entraînement.

## TABLE DES MATIÈRES

---

|                                                                                  | Pages |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION . . . . .                                                           | 1     |
| HISTORIQUE . . . . .                                                             | 5     |
| Considérations générales . . . . .                                               | 17    |
| Entraînement de la chaux par les précipités d'oxyde ferrique . . . . .           | 22    |
| Entraînement de la magnésie par les précipités d'oxyde ferrique . . . . .        | 24    |
| Entraînement de l'oxyde de cuivre par les précipités d'oxyde ferrique . . . . .  | 26    |
| Entraînement de l'oxyde de nickel par les précipités d'oxyde ferrique . . . . .  | 28    |
| Interprétation des résultats . . . . .                                           | 30    |
| Entraînement de la chaux par les précipités d'oxyde chromique . . . . .          | 34    |
| Entraînement de la magnésie par les précipités d'oxyde chromique . . . . .       | 37    |
| Entraînement de l'oxyde de cuivre par les précipités d'oxyde chromique . . . . . | 41    |
| Entraînement de l'oxyde de nickel par les précipités d'oxyde chromique . . . . . | 43    |
| Interprétation des résultats . . . . .                                           | 46    |
| Applications à l'analyse chimique . . . . .                                      | 53    |
| Conclusions . . . . .                                                            | 57    |

---

## DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La biréfringence accidentelle des liquides

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 22 novembre 1921.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

Signé : M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

Signé : P. APPELL.





